

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-319574

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)12月25日

C 09 D 5/08

PQE

7038-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 高防食性被覆組成物

⑰ 特 願 昭63-150176

⑱ 出 願 昭63(1988)6月20日

⑲ 発 明 者 村 瀬 正 次 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑲ 発 明 者 向 原 文 典 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑲ 発 明 者 栗 栖 孝 雄 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑳ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

明 細 書

1. 発明の名称

高防食性被覆組成物

2. 特許請求の範囲

樹脂固形分 100重量部に対し、炭素粉末 1 重量部、 $AlO_x$  ( $1 \leq x \leq 2$ ) で表されるアルミニウム酸化物 30~50 重量部及び  $VO_x$  ( $1.5 \leq x \leq 2.5$ ) で表されるバナジウム酸化物 30~50 重量部との混合物を 1~50 重量部含有させてなることを特徴とする高防食性被覆組成物。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、高防食性被覆組成物に関し、さらに詳しくは湿潤および高温、電気防食下等の環境における鋼材の腐食を防止する被覆組成物に関するものである。

<従来の技術>

被覆鋼材は、海洋、一般湿潤環境下では、劣化し剥離を起こす。また高温下、電気防食下のもと

では鋼材に至る被覆の欠陥部が存在すると、被覆の劣化や被覆剤の剥離が促進されることは良く知られている。この原因は鋼材の腐食反応もしくは電防下ではカソード反応により生成したアルカリあるいは被覆材を透過した水等により、界面の結合が劣化させられることによると考えられている。

ところで、従来から被覆材の剥離、劣化を防止する手段として被覆材に種々の添加材を加える方法や、鋼材面に特殊な下地処理を行う方法が提案され、そして実施もされている。

前者としてはガラスフレーク、アルミニウム粉、タルク等の偏平顔料を添加し、物質の透過を遅延させる方法やイオン交換樹脂を添加し、各種イオンの透過を防止する方法が提案されており、後者としては一般的にクロメート処理、リン酸塩処理等がすでに各所で実施されている。

しかしながら、前記した被覆鋼板の接着劣化の防止法は、それなりに有効な方法ではあるが、剥離および接着劣化を完全に抑制することは困難であった。例えば、ガラスフレーク等の透過抑制顔

料を用いた場合には、剝離や接着劣化を遅延させることはできても、例えば1000時間以上の長期の浸漬には耐えられない。クロメート処理等の表面処理は、剝離および接着劣化に対するその温度依存性が大きいことから、室温付近ではすぐれた性能を示しても高温(60~90℃)の環境下ではその劣化の度合いが大きくなっている。

#### <発明が解決しようとする課題>

本発明はあらゆる温度範囲の湿潤環境下において、また電気防食下においてすぐれた耐剝離性、耐接着劣化性能を持つ高防食被覆組成物を提供するものである。

#### <課題を解決するための手段>

そこで、本発明者らは前記した問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、炭素とアルミニウム酸化物とバナジウム酸化物との特定の割合の混合物を含有せしめた塗料組成物が、被覆物と鋼材の接着劣化および剝離の抑制に顕著な効果を及ぼすことを見出し本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は樹脂固形分 100重量部に対し、

3

脂組成物である。

本発明に用いる粉末の炭素とは無定形炭素を指す。これは炭素の同素体のうち、はっきりした結晶状態を示さないものの総称である。この無定形炭素の粉末の粒径は、0.数 $\mu\text{m}$ ~数百 $\mu\text{m}$ 程度が好ましく、この粒径の範囲は通常顔料として用いられている範囲である。

本発明において炭素と混合して用いられるアルミニウム酸化物は $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $1 \leq x \leq 2$ ) で表されるものが使用できるが、主には $\text{Al}_2\text{O}_3$  で示されるアルミナが好ましい。同様に混合するバナジウム酸化物は $\text{VO}_x$  で示したとき  $1.5 \leq x \leq 2.5$  の範囲にある低級酸化物である。このような酸化物は不定比化合物であり、化学式で組成を特定することはできないが、安定もしくは準安定な酸化物としては  $\text{VO}_2$  ( $x=2$ )、 $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $x=2.5$ )、 $\text{V}_4\text{O}_{11}$  ( $x=2.75$ )、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$  ( $x=2.17$ )、 $\text{V}_8\text{O}_{17}$  ( $x=2.125$ )、 $\text{V}_{10}\text{O}_{23}$  ( $x=2.3$ ) 等を挙げる事ができる。

アルミニウム酸化物およびバナジウム酸化物は、炭素と混合して使用されるが、その混合割合は炭

素粉末 1 重量部、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $1 \leq x \leq 2$ ) で表されるアルミニウム酸化物 30~50 重量部及び  $\text{VO}_x$  ( $1.5 \leq x \leq 2.5$ ) で表されるバナジウム酸化物 30~50 重量部との混合物を 1~50 重量部含有させてなることを特徴とする高防食性被覆組成物である。

#### <作用>

本発明において用いられる樹脂成分は一般に塗装用およびプライマーとして用いられる樹脂であれば特に限定されることなく、単独若しくは2種以上組合わせて使用でき、例えばエポキシ樹脂、タールエポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシウレタン樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、塩素ゴム系樹脂等の天然又は合成樹脂、オイル油等の重合油が挙げられる。これらの樹脂の中でも本発明組成物に好適な樹脂は耐薬品性、耐溶剤性、塗膜強度、密着性等に優れるエポキシ樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、ポリウレタン樹脂等であり、さらに好適には常温又は加熱下で架橋、三次元化して硬化被膜を形成する熱硬化樹

4

素 1 重量部に対して夫々 30~50 重量部の範囲である。配合量が夫々 30 重量部未満では剝離の抑制効果が著しく低下する。他方いずれかが 50 重量部を超えると接着劣化および剝離を抑制する効果が劣り、鋼材の腐食を誘発する。

かくして得られるアルミニウム酸化物およびバナジウム酸化物との混合物を樹脂に配合するには公知の分散装置および分散工程により容易に行うことができる。該混合物の配合割合は樹脂固形分 100 重量部に対し 1~50 重量部、好ましくは 20~40 重量部の範囲である。配合量が 1 重量部未満ではほとんど接着劣化および剝離抑制の効果が認められない。他方 50 重量部を超えると塗料粘度が著しく増大し、その鋼材への接着が著しく困難となるばかりでなく塗膜性能が著しく低下する。

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

#### <実施例>

炭素粉(高純度化学研究所製造) 1 重量部に対し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (高純度化学研究所製造) 50 重量部、 $\text{VO}_2$  (高純度化学研究所製造) 50 重量部を混合し、

5

6

乳ばちでくだいた後、150メッシュのふるいを通し、 $C-Al_2O_3-V_2O_5$  混合顔料を得た。次いでエポキシ樹脂（油化シェル社製造）100重量部に対し、上記顔料を30重量部添加しベブルボールミルで16～18時間分散を行った。この主剤に硬化剤を50重量部添加し、8～10分間ベブルボールミルで混合した後、前処理としてショットブラスト処理をした熱延普通鋼板にクロメート（コスマー100、関西ペイント製 250mgCr/ml の塗布量）処理を行ったものと、行わないものそれぞれに50 $\mu$ m塗布した。

比較材として、前記の炭素粉、 $Al_2O_3$  および  $V_2O_5$  粉をおのおの前記と同様に前記の樹脂 100重量部に対し30重量部単独で添加したもの、および何も添加しないものを作製した。

実施例で作製した被覆材について以下の要領で防食性を評価した。

#### 1. 陰極剥離試験

試験片1の中央に鋼面上に至る5mm $\phi$ の穴をあけ第1図に示すように試験片を組み上げた。図中

のアクリル製容器5の中に3% KCl溶液を入れ、鋼板側を陰極として-1.5 V VS. SCEの電位を負荷する。なお、白金対極4と鋼板との電位差は3.3V一定とした。試験温度は室温（20℃）および80℃である。30日後に試片を回収し、最初に人工的に設けた5mm $\phi$ の傷より、被覆材が剥離している距離から剥離面積を第2図に示したように求めた。剥離面積（A）の算出式は以下のとおりである。

$$A = \left( \frac{n_1 + n_2}{4} \right)^2 \pi - \pi \cdot d^2$$

#### 2. 温水浸漬試験

上述の試験片をおのおの2cm $\times$ 10cmに切り出し、60℃および80℃の純水中に1000時間浸漬し、その後90°剥離試験を行い浸漬後と浸漬前の接着強度の比を求めた。

#### 3. 温度勾配を設けた浸漬試験

第3図に示すような装置に試験体1をセットし、ガラス製容器12の右側（被覆側）には3% NaCl溶液を入れ、左側にはイオン交換水を入れる。右側

のセルをセル内に投入したヒーター11により、その内容液の温度を80℃に上昇させる。左側のセルについては、冷却管15に冷却水を50cc/minで流すとともに、ヒーターによりセル内容液の温度を50℃に保つ。これにより被覆層側より鋼板方向に向けて、熱伝導則に従う温度勾配が生じる。この温度勾配は著しい被覆を通しての物質拡散を生じる。これにより、一般に被覆は接着劣化および剥離を招く。この浸漬槽に500時間浸漬し、回収後90°剥離試験によってその接着強度の測定を行った。なお、90°剥離試験は第3図に示すように、幅20mmの被覆層を90°上方に引張って剥離させた際の引張荷重の定常値をもって、接着強度とするものである。

#### 試験結果

実施例の試験片および比較材についての陰極剥離試験による剥離面積、浸漬試験による接着強度、および温度勾配下での浸漬試験による接着強度を表1、2に示す。

表 1 (クロメート処理有り)

	陰極剥離面積	温度	材料	試験後の接着強度	初期の接着強度	試験後の接着強度 初期の接着強度 = 接着強度保持率
実施例	200 $\mu$ m	80℃	C, $Al_2O_3$ , $V_2O_5$	400 $\mu$ m	50%	50%
比較例	220 $\mu$ m	80℃	C	2300 $\mu$ m	6%	6%
比較例	240 $\mu$ m	80℃	$Al_2O_3$	2400 $\mu$ m	45%	6%
比較例	200 $\mu$ m	80℃	$V_2O_5$	1000 $\mu$ m	60%	12%
比較例	300 $\mu$ m	80℃	なし	2000 $\mu$ m	25%	0%

ただし、  
試験後の接着強度  
初期の接着強度  
= 接着強度保持率

表 2 (クロメート処理無し)

添 加 材	陰 極 剥 離 試 験 温 度	陰 極 剥 離 試 験 時 間	剥 離 後 の 接 着 強 度	剥 離 後 の 接 着 強 度	剥 離 後 の 接 着 強 度
実 施 例	80℃	220分	380ml	73%	45%
比 較 例	室温	400分	3000ml以上	4%	0%
比 較 例		420分	3000ml以上	4%	0%
比 較 例		280分	3000ml以上	34%	12%
比 較 例		400分	3000ml以上	0%	0%

ただし、 $\frac{\text{剥離後の接着強度}}{\text{初期の接着強度}} =$

クロメート処理がある場合、ない場合、ともに

比較例に対して優れた性能を示す。このように従来は室温近傍および高温域と限定されて良い性能を示す被覆組成物は存在したが、本発明のそれは全温度域にわたってすぐれた性能を示す被覆組成物であることが分かる。

#### <発明の効果>

被覆性能の試験結果より明らかなように、本発明の被覆材は、耐接着劣化性能や耐剥離性にすぐれており、これらは防食被覆の寿命をより延長するものであり、より厳しい環境にも十分耐えられる高防食性被覆材である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は陰極剥離試験装置、第2図は陰極剥離面積測定方法を示す図、第3図は温度勾配浸漬試験装置の断面図、第4図は90°剥離試験装置の概略図である。

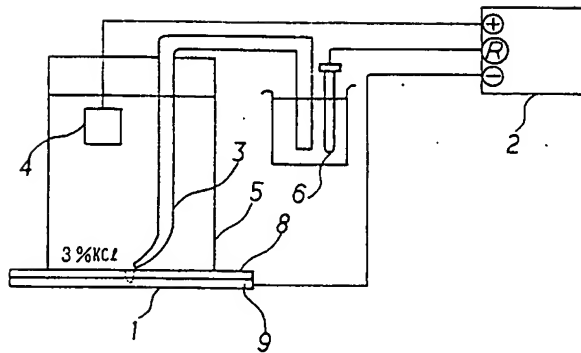
- 1…被覆鋼板、 2…ポテンシオスタット、  
3…塩 橋、 4…白金対極、

1 1

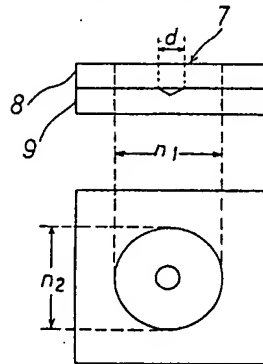
1 2

- 5…アクリル製セル、 6…参照電極、  
7…初期孔、 8…塗 膜、  
9…鋼 板、 10…温度計、  
11…棒状ヒーター、 12…ガラスセル、  
13…クランプ、 14…押え金具、  
15…冷却管。

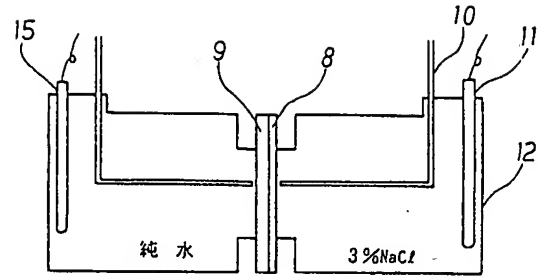
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

